

Verfahren zur Herstellung eines Si_3N_4 beschichteten SiO_2 -Formkörpers

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Si_3N_4
5 beschichteten SiO_2 -Formkörpers.

Poröse, offenporige, amorphe SiO_2 -Formkörper werden auf vielen technischen Gebieten benutzt. Als Beispiele seien Filtermaterialien, Wärmedämmmaterialien oder Hitzeschilder genannt. Ferner
10 werden poröse, offenporige, amorphe SiO_2 -Formkörper in rechteckiger Form zum Kristallisieren von Silicium bei der Herstellung von polykristallinen Solarsiliciumblöcken verwendet. Diese rechteckigen Tiegel werden im Folgenden als Solartiegel bezeichnet.

15 Wird flüssiges Silicium durch langsames Abkühlen in den Solartiegeln kristallisiert, schrumpft es stärker als der Solartiegel aus SiO_2 . Da sich das Silicium sehr fest mit der Tiegelin-nenseite verbindet, kommt es zu Rissen im polykristallinen Si-
20 liciumblock. Da dies unter allen Umständen vermieden werden muss, werden alle Solartiegel innenseitig mit einer Si_3N_4 -Schicht versehen, die ein Anhaften des Siliciums am Tiegel verhindert.

25 Die porösen, offenporigen, amorphen Solartiegel werden im Allgemeinen über ein keramisches Schlickergussverfahren hergestellt. Dabei werden SiO_2 -Partikel in Wasser dispergiert, z. B. mittels eines Druckgussverfahrens geformt, anschließend getrocknet und mittels einer Wärmebehandlung (Sinterung) verfestigt (angesintert). In einem zweiten Schritt wird die Si_3N_4 -
30 Schicht innenseitig aufgebracht. Stand der Technik ist hier die Verwendung von Si_3N_4 -Pulver, das über ein Plasmaverfahren (sog. Plasmaspritzen) auf die Tiegeloberfläche aufgetragen wird und dort die Si_3N_4 -Schicht bildet.

35 Um einen möglichst hohen Wirkungsgrad des Solarsiliciums zu erreichen, ist es äußerst wichtig, das hochreine Silicium während der Kristallisation nicht mit Metallen zu verunreinigen. Daher

muss sowohl der Solartiegel, als auch die Si_3N_4 -Schicht möglichst rein hergestellt werden.

Bei den aus dem Stand der Technik bekannten Methoden zum Sintern der porösen, offenporigen, amorphen Solartiegel, wie z. B. Ofensintern, Zonensintern, Sintern im Lichtbogen, Kontaktsintern, Sintern mit heißen Gasen oder mittels Plasma werden die zu sinternden Solartiegel durch Übertragung von thermischer Energie bzw. Wärmestrahlung erhitzt. Sollen die auf diesem Weg herzustellenden Solartiegel eine extrem hohe Reinheit bezüglich jeglicher Art von Fremdatomen aufweisen, so führt der Einsatz von heißen Gasen oder heißen Kontaktflächen zu einer unerwünschten Kontamination mit Fremdatomen.

Beim Aufbringen der Si_3N_4 -Schicht mittels Plasmaverfahrens kommt es ebenfalls zu einer Übertragung von thermischer Energie mittels Wärmestrahlung. Auch dabei führt der Einsatz von heißen Gasen zu einer unerwünschten Kontamination mit Fremdatomen.

Ferner sind aus dem Stand der Technik aufwendige zweistufige Verfahren zur Herstellung von mit Si_3N_4 beschichteten Solartiegeln bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung Si_3N_4 beschichteter SiO_2 -Formkörper bereit zu stellen, bei dem die Gefahr einer Kontamination sowohl der Si_3N_4 -Schicht als auch des SiO_2 -Formkörpers vermindert ist.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren, bei dem auf die Oberfläche eines amorphen offenporigen SiO_2 -Grünkörpers ein Präkursor, der zur Bildung einer Si_3N_4 -Sinterschicht geeignet ist, aufgebracht wird und anschließend diese Oberfläche des SiO_2 -Grünkörpers durch ein kontaktloses Erwärmen mittels eines Laserstrahls derart erhitzt wird, dass im Laserstrahl in situ eine Umwandlung des Präkursors in eine Si_3N_4 -Sinterschicht erfolgt.

Prinzipiell sind alle Laser verwendbar, bevorzugt ist jedoch ein Laser mit einem Strahl einer Wellenlänge von 10,6 μm . Als Laser eignen sich insbesondere alle kommerziell erhältlichen CO_2 -Laser.

5

Unter einem SiO_2 -Grünkörper ist ein aus amorphen SiO_2 -Partikeln (Kieselglas) durch Formgebungsschritte hergestellter poröser amorpher offenporiger Formkörper zu verstehen. Vorzugsweise ist der Grünkörper noch nicht einer Verfestigung mittels Temperaturbehandlung unterworfen worden.

10

SiO_2 -Grünkörper sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung ist z. B. in den Patenten EP 705797, EP 318100, EP 653381, DE-OS 2218766, GB-B-2329893, JP 5294610, US-A-4,929,579 beschrieben. Besonders geeignet sind SiO_2 -Grünkörper, deren Herstellung in DE-A1-19943103 beschrieben ist.

15

Als Präkursoren zur Bildung der Si_3N_4 -Schicht können alle Materialien verwendet werden, die nach Erhitzen eine Si_3N_4 -Sinterschicht ausbilden können. Solche Materialien sind beispielsweise Si_3N_4 -Pulver, Siliciumpulver, Siliciumoxid-Kohlenstoff-Gemische oder Polysilazane. Sofern es sich beim erfindungsgemäßen Formkörper um einen Solartiegel handelt, ist ein einseitiger Auftrag des Präkursors auf die innenseitige Oberfläche des SiO_2 -Grünkörpers bevorzugt.

20

25

Als Präkursor bevorzugt ist ein Si_3N_4 -Pulver. Es wird auf die Oberfläche des Grünkörpers aufgetragen, ggf. getrocknet und bildet durch die adsorbierte Energie des Laserstrahls eine Si_3N_4 -Sinterschicht.

30

Als Si_3N_4 -Pulver können alle handelsüblichen Pulver (z.B. der Firma H.C. Stark) verwendet werden. Vorzugsweise werden besonders feinkörnige Si_3N_4 -Pulver mit einer Körnung zwischen 100nm und 100 μm , besonders bevorzugt zwischen 100nm und 50 μm , und ganz besonders bevorzugt zwischen 100nm und 10 μm , verwendet.

35

Das Si_3N_4 -Pulver kann nach allen dem Fachmann bekannten Methoden auf die Oberfläche des SiO_2 -Grünkörpers aufgetragen werden. Bevorzugt ist ein Besprühen der Oberfläche mit einer Si_3N_4 -Pulver-Dispersion. Als Dispergiermittel sind prinzipiell alle Lösemit-
5 tel geeignet, bevorzugt sind Alkohole, Aceton und Wasser, besonders bevorzugt ist Wasser. Ferner können zur besseren Dispersion des Si_3N_4 -Pulvers auch alle dem Fachmann bekannten Zusätze verwendet werden, wie z. B. Dispergiermittel und Verflüssiger.

10 Wird das Si_3N_4 -Pulver als Dispersion aufgetragen, erfolgt nach dem Auftrag vorzugsweise eine Trocknung der Schicht. Das Trocknen erfolgt dabei mittels dem Fachmann bekannter Methoden wie z.B. Vakuumtrocknung, Trocknung mittels heißer Gase wie z.B.
15 Stickstoff oder Luft oder Kontakttrocknung. Auch eine Kombination der einzelnen Trocknungsmethoden ist möglich. Bevorzugt ist eine Trocknung mittels heißer Gase.

Die so erhaltene Si_3N_4 -Pulverschicht hat im Allgemeinen eine
20 Schichtdicke von 1 bis 1000 μm , bevorzugt eine Schichtdicke von 1 bis 500 μm und besonders bevorzugt von 1 bis 100 μm . Fig. 1 zeigt eine entsprechend beschichtete Oberfläche.

Um die Si_3N_4 -Sinterschicht auszubilden und vorzugsweise gleich-
25 zeitig den Grünkörper durch eine Ansinterung zu verfestigen, wird der Grünkörper nach dem Auftrag des Präkursors von einem Laserstrahl mit einem Brennfleckdurchmesser von vorzugsweise mindestens 2 cm bestrahlt.

30 Die Bestrahlung erfolgt vorzugsweise mit einer Strahlungsleistungsdichte von 50W bis 500W pro Quadratzentimeter, besonders bevorzugt von 100 bis 200 und ganz besonders bevorzugt von 130 bis 180 W/cm^2 . Die Leistung pro cm^2 muss zumindest so groß sein, dass eine Si_3N_4 -Sinterschichtbildung erfolgt.

35 Die Si_3N_4 -Sinterschichtbildung erfolgt bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 1000°C und 1600°C, besonders bevorzugt zwischen 1000°C und 1200°C.

Die Bestrahlung erfolgt vorzugsweise gleichmäßig und kontinuierlich.

- 5 Das gleichmäßige, kontinuierliche Bestrahlen des vorbehandelten SiO_2 -Grünkörpers lässt sich prinzipiell durch eine bewegliche Laseroptik und/oder einer entsprechenden Bewegung des Tiegels im Strahl des Lasers durchführen.
- 10 Die Bewegung des Laserstrahls lässt sich mit allen dem Fachmann bekannten Methoden durchführen, z. B. mittels eines Strahlführungssystems, das eine Bewegung des Laserfokus in alle Richtungen ermöglicht. Die Bewegung des Grünkörpers im Laserstrahl lässt sich ebenfalls mit allen dem Fachmann bekannten Methoden
- 15 durchführen, z. B. mittels eines Roboters. Ferner ist eine Kombination beider Bewegungen möglich.

Bei größeren Formkörpern, z.B. Solartiegeln, ist ein Abrastern, d.h. ein kontinuierliches, flächendeckendes Verfahren der Probe

20 unter dem Laserbrennfleck, bevorzugt.

Die Bildung der Si_3N_4 -Sinterschicht wird an jedem Ort über den Eintrag an Laserleistung gesteuert.

- 25 Bevorzugt ist eine möglichst gleichmäßige Bildung der Si_3N_4 -Sinterschicht. Durch die Geometrie des SiO_2 -Grünkörpers bedingt, kann es sein, dass der Strahl des Lasers während der Bestrahlung des Grünkörpers nicht immer unter einem konstanten Winkel auf die Grünkörperoberfläche trifft. Da die Absorption
- 30 der Laserstrahlung winkelabhängig ist, ergibt sich dadurch eine ungleichmäßig dicke Si_3N_4 -Sinterschicht. Eine gleichmäßige Si_3N_4 -Sinterschicht wird dadurch erhalten, dass mit einer entsprechenden Brennflecktemperaturmessung zu jeder Zeit die Temperatur im Brennfleck des Lasers gemessen werden kann. Dabei
- 35 wird ein Teil der reflektierenden Wärmestrahlung über ein spezielles Spiegelsystem auf ein Pyrometer übertragen, welches zur Temperaturmessung dient.

Durch Einbindung dieser Temperaturmessung in das Gesamtsystem Laser und bewegter Grünkörper können darüber hinaus eine oder mehrere der Prozessgrößen Laserleistung, Verfahrenweg, Verfahrensgeschwindigkeit und Laserfokus während der Laserbestrahlung des Grünkörpers so angepasst werden, dass eine gleichmäßige Si_3N_4 -Sinterschicht erzielt werden kann (Fig. 2 und 3).

Ferner ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wichtig, dass die SiO_2 -Grünkörper eine poröse Struktur aufweisen und somit Präkursoren leicht in den oberflächennahen Bereich des Grünkörpers infiltriert werden können. Dies ermöglicht die Ausbildung eines Silizium-Oxi-Nitrid-Interfaces zwischen SiO_2 -Scherben und Si_3N_4 -Sinterschicht.

Vorzugsweise kann die Si_3N_4 -Sinterschichtbildung während des gesamten Prozesses unter reduziertem Druck bzw. Vakuum durchgeführt werden.

Wird unter reduziertem Druck gearbeitet, liegt der Druck dabei unterhalb des Normaldrucks von 1013,25 mbar, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 100 mbar, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 1 mbar. In einer besonderen Ausführungsform kann auch unter Vakuum ($< 10^{-3}$ mbar) gearbeitet werden, um absolut blasenfreie Schichten zu erzeugen.

Durch die punktuelle Verweildauer des Brennflecks lässt sich über die Si_3N_4 -Sinterschicht hinaus auch die Verfestigung des Grünkörpers bis hin zur vollständigen Verglasung steuern.

Dies geschieht durch Wärmeleitung von der heißen Körperoberfläche in den Formkörper hinein bei Temperaturen oberhalb von 1000°C .

Aufgrund der sehr geringen Wärmeleitfähigkeit des Kieselglases kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine sehr scharfe und definierte Grenzfläche zwischen verfestigten und unverfestigten Bereichen im SiO_2 -Formkörper erzeugt werden. Dies führt zu SiO_2 -Formkörpern mit einem definierten Sintergradienten.

Darüber hinaus wird durch den extremen Temperaturverlauf im SiO_2 -Grünkörper während des Prozesses eine Kristallisation des Kieselglases unterdrückt.

5

Da sich bei einer innenseitigen Verfestigung eines Grünkörpers in Tiegelform kein Schrumpf der Tiegelaußenseite einstellt, können auf diese Weise einfach endkonturnahe Tiegel hergestellt werden.

10

Bei dem innenseitig mit einer Si_3N_4 -Sinterschicht versehenen angesinterten offenporigen SiO_2 -Formkörper handelt es sich vorzugsweise um einen Tiegel für die Kristallisation von Solarsilicium.

15

Fig. 1 zeigt eine REM-Aufnahme eines mit Si_3N_4 -Pulver beschichteten SiO_2 -Grünkörpers.

Fig. 2 zeigt eine REM-Aufnahme eines SiO_2 -Formkörpers mit einer Si_3N_4 -Sinterschicht nach Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Mit Pfeil markiert sind Punkte, an denen eine Sinterhalsbildung sichtbar ist.

20

Fig. 3 zeigt das Röntgendiffraktometer-Spektrum (RDA) eines SiO_2 Formkörpers mit einer Si_3N_4 -Sinterschicht nach Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

25

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher beschrieben.

30

Beispiel 1: Herstellung eines offenporigen porösen amorphen SiO_2 -Grünkörpers in Tiegelform

Die Herstellung erfolgte in Anlehnung an das in US-A-2003-0104920 beschriebene Verfahren.

35

In einem 10 Liter Kunststoffbecher wurden 3800 g bidest. H_2O vorgelegt. Mit einem kunststoffbeschichteten Propellerrührer

wurden zunächst 712 g Fumed Silica, BET Oberfläche 200 m²/g, erhältlich unter der Bezeichnung Wacker HDK® bei der Firma Wacker-Chemie GmbH, München, in 30 min eingerührt. Anschließend wurden portionsweise in 30 min 8188 g Fused Silica, mittlere
5 Teilchengröße 15 µm, erhältlich unter der Bezeichnung Excelica® SE-15 bei der Firma Tokuyama zugegeben und dispergiert. Im Anschluss an die vollständige Dispergierung wurde die Dispersion 10 Minuten einem leichten Unterdruck (0,8 bar) unterzogen, um eventuelle eingeschlossene Luftblasen zu entfernen.

10 Die so hergestellte Dispersion bestand aus 8900 g Feststoff, was einem Feststoffgehalt von 70 Gew.% entspricht (davon wiederum 92% Fused Silica und 8% Fumed Silica).

15 Die Herstellung des Grünkörpers erfolgte mittels keramischer Druckgusstechnik. Dazu wird die SiO₂-Dispersion von einem Vorlagebehälter mit einem Druck von 10 bar durch ein Leitungssystem zwischen zwei offenporige Kunststoffmembranen aus Methylmethacrylat gepresst. Die Membranen weisen eine Porosität von
20 30 Vol.% und einen mittleren Porenradius von 20 µm auf. Der Abstand der beiden Membranen zueinander lässt die Bildung eines 10 mm dicken Scherbens zu.

Die beiden Membrane werden mit einem Schließdruck von 200 bar beaufschlagt.

25 Durch den Druck, der auf der Dispersion lastet, wird der größte Teil des Wassers der Dispersion in die Membrane gedrückt. Es bildet sich der SiO₂-Scherben.

Nach Ablauf der Scherbenbildung von 45 min wird der Druck im Vorlagebehälter auf 0 bar Überdruck reduziert. Spezielle in der
30 Membrane verlegte Luft- und Wasserleitungen ermöglichen es, den gebildeten Formkörper durch die poröse Membrane mit Luft oder Wasser zur Endformung zu beaufschlagen. Dabei löst sich der Formkörper von der Membrane.

35 Zuerst wird der Formkörper von der äußeren Membrane gelöst, dann von der inneren.

Der so hergestellte amorphe offenporige poröse Formkörper weist einen Feststoffgehalt von 89 Gew.% und einem Restwassergehalt

von 11 Gew.% auf. Nach einer Trocknung bei 90°C für 3 Stunden ist der Formkörper vollständig getrocknet.

5 Beispiel 2: Innenseitige Beschichtung mit Si_3N_4 -Pulver

172 g Si_3N_4 -Pulver (der Firma H.C. Stark, D_{50} Wert 4 μm) wurden in 50 g bidestilliertes Wasser mit Hilfe eines kunststoffbeschichteten Propellerrührers dispergiert. Diese Dispersion wurde mit Hilfe einer handelsüblichen Lacksprühpistole gleichmäßig auf die Tiegelininnenseite aufgesprüht, bis sich eine 100 μm dicke Schicht gebildet hatte. (siehe Fig. 1) Daran schloss sich eine einstündige Trocknung bei 90°C im Trockenschrank an.

15 Beispiel 3: Bildung der Si_3N_4 -Sinterschicht mittels CO_2 -Laser

Der Tiegel wurde mittels eines ABB-Roboters (Typ IRB 2400) im Fokus eines CO_2 -Lasers (Typ TLF 3000 Turbo) mit 3 kW Strahlleistung bestrahlt.

20 Der Laser war mit einem starren Strahlführungssystem ausgestattet und alle Freiheitsgrade der Bewegung wurden vom Roboter bereitgestellt. Neben einem Umlenkspiegel, der die vom Laserresonator horizontal austretende Strahlung in die Vertikale umlenkt, war die Strahlführung mit einer Optik zum Aufweiten des Primärstrahls ausgestattet. Der Primärstrahl hatte einen Durchmesser von 16 mm. Nachdem der parallele Primärstrahl die Aufweiteoptik passiert hatte, ergab sich ein divergenter Strahlengang. Der Brennfleck auf dem Tiegel hatte einen Durchmesser von 25 50 mm bei einem Abstand von ca. 450 mm zwischen Optik und Tiegel. Der Roboter wurde über ein auf die Tiegelgeometrie angepasstes Programm gesteuert. Bei rotierendem Tiegel (Winkelgeschwindigkeit 0,15°/s) wurde zunächst der obere Rand des Tiegels vom Laser in einem Winkelbereich von 375° überstrichen. 30 Dann wurde in Form einer Schraube der Rest der Innenfläche des Tiegels abgefahren. Rotationsgeschwindigkeit und Vorschubgeschwindigkeit des Tiegels auf einer Achse vom Tiegeland zur Mitte hin wurden hierbei so beschleunigt, dass die überstriche-

ne Fläche pro Zeit konstant war. Die Bestrahlung erfolgte mit 150 W/cm².

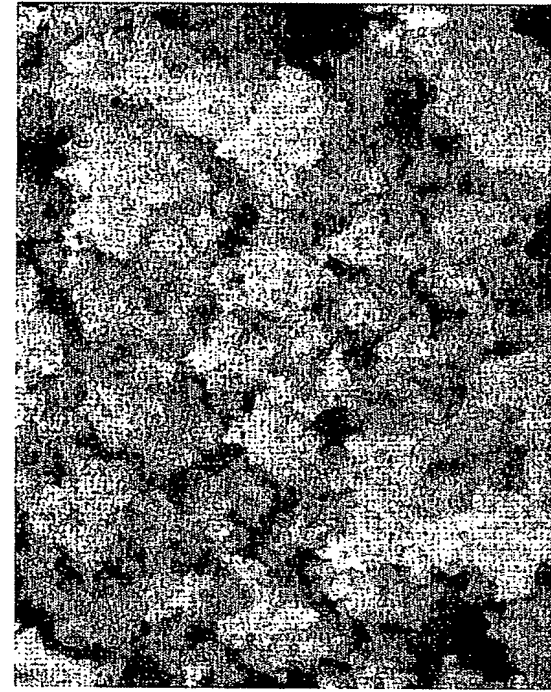
Im gleichen Verfahrensschritt wurde neben der Bildung einer Si₃N₄-Sinterschicht auf der Grünkörperoberfläche auch ein Ansin-
5 tern des SiO₂-Formkörpers durch Wärmeleitung von der heißen inneren Oberfläche in das Innere des Formkörpers erreicht. Nach der Laserbestrahlung ist der Tiegel unter Beibehaltung seiner ursprünglichen, äußeren Geometrie mit einer 100µm dicken, gleichmäßigen, festen Si₃N₄-Sinterschicht flächendeckend be-
10 deckt. (siehe Fig. 2)

Patentansprüche

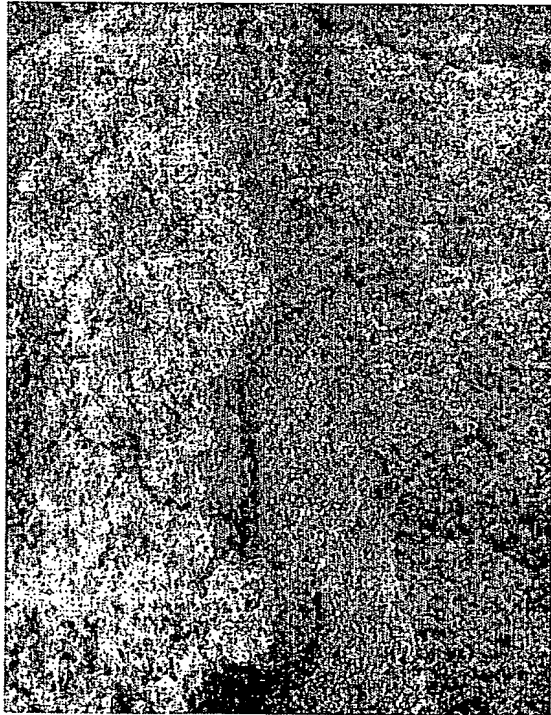
1. Verfahren zur Herstellung eines Si_3N_4 beschichteten SiO_2 -
Formkörpers aus einem SiO_2 -Grünkörper, dadurch gekennzeich-
5 net, dass auf eine Oberfläche des amorphen offenporigen SiO_2 -
Grünkörpers ein Präkursor, der zur Bildung einer Si_3N_4 -
Sinterschicht geeignet ist, aufgebracht wird und anschließend
im Laserstrahl in situ eine Umwandlung des Präkursors in eine
 Si_3N_4 -Sinterschicht erfolgt.
10
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es
sich bei dem Laserstrahl um den Strahl eines CO_2 -Lasers han-
delt.
- 15 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
dass es sich beim SiO_2 -Formkörper um einen Solartiegel han-
delt, und der Auftrag des Präkursors einseitig auf die innen-
seitige Oberfläche des SiO_2 -Grünkörpers erfolgt.
- 20 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, dass der Präkursor, der zur Bildung einer Si_3N_4 -
Sinterschicht geeignet ist, ausgewählt ist aus der Gruppe
 Si_3N_4 -Pulver, Siliciumpulver, Siliciumoxid-Kohlenstoff-
Gemische und Polysilazane.
25
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der
Präkursor ein Si_3N_4 -Pulver ist.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das
30 Si_3N_4 -Pulver eine Körnung zwischen 100nm und 100µm, bevorzugt
zwischen 100nm und 50µm und besonders bevorzugt zwischen
100nm und 10µm, besitzt.
7. Verfahren gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet,
35 dass das Si_3N_4 -Pulver in Form einer Si_3N_4 -Pulver-Dispersion
durch Besprühen der Oberfläche des SiO_2 -Grünkörpers aufge-
bracht und anschließend getrocknet wird.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion ein Dispergiermittel ausgewählt aus der Gruppe Alkohole, Aceton und Wasser umfasst.
- 5 9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die auf der Oberfläche vorliegende Si_3N_4 -Pulverschicht eine Schichtdicke von 1 bis 1000 μm , bevorzugt von 1 bis 500 μm , hat.
- 10 10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der SiO_2 -Grünkörper nach dem Auftrag des Präkursors von einem Laserstrahl mit einem Brennfleckdurchmesser von mindestens 2 cm bestrahlt wird.
- 15 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Laserstrahl eine Strahlungsleistungsdichte von 50W bis 500W pro Quadratzentimeter, besonders bevorzugt von 100 bis 200 und ganz besonders bevorzugt von 130 bis 180 W/cm^2 , besitzt.
- 20 12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Si_3N_4 -Sinterschichtbildung bei einer Temperatur zwischen 1000°C und 1600°C, besonders bevorzugt zwischen 1100°C und 1200°C, erfolgt.
- 25 13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestrahlung gleichmäßig und kontinuierlich erfolgt.

1 / 3



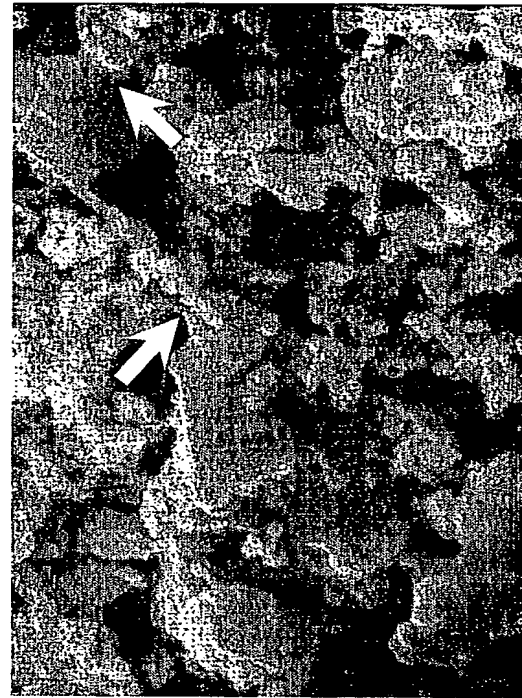
— 3 μm



— 100 μm

Fig. 1: REM-Aufnahme der Oberfläche eines mit Si₃N₄-Pulver beschichteten SiO₂-Grünkörpers vor der Laserbestrahlung. In der Vergrößerung wird die porige Struktur der Si₃N₄ Schicht deutlich.

2 / 3



3 μm

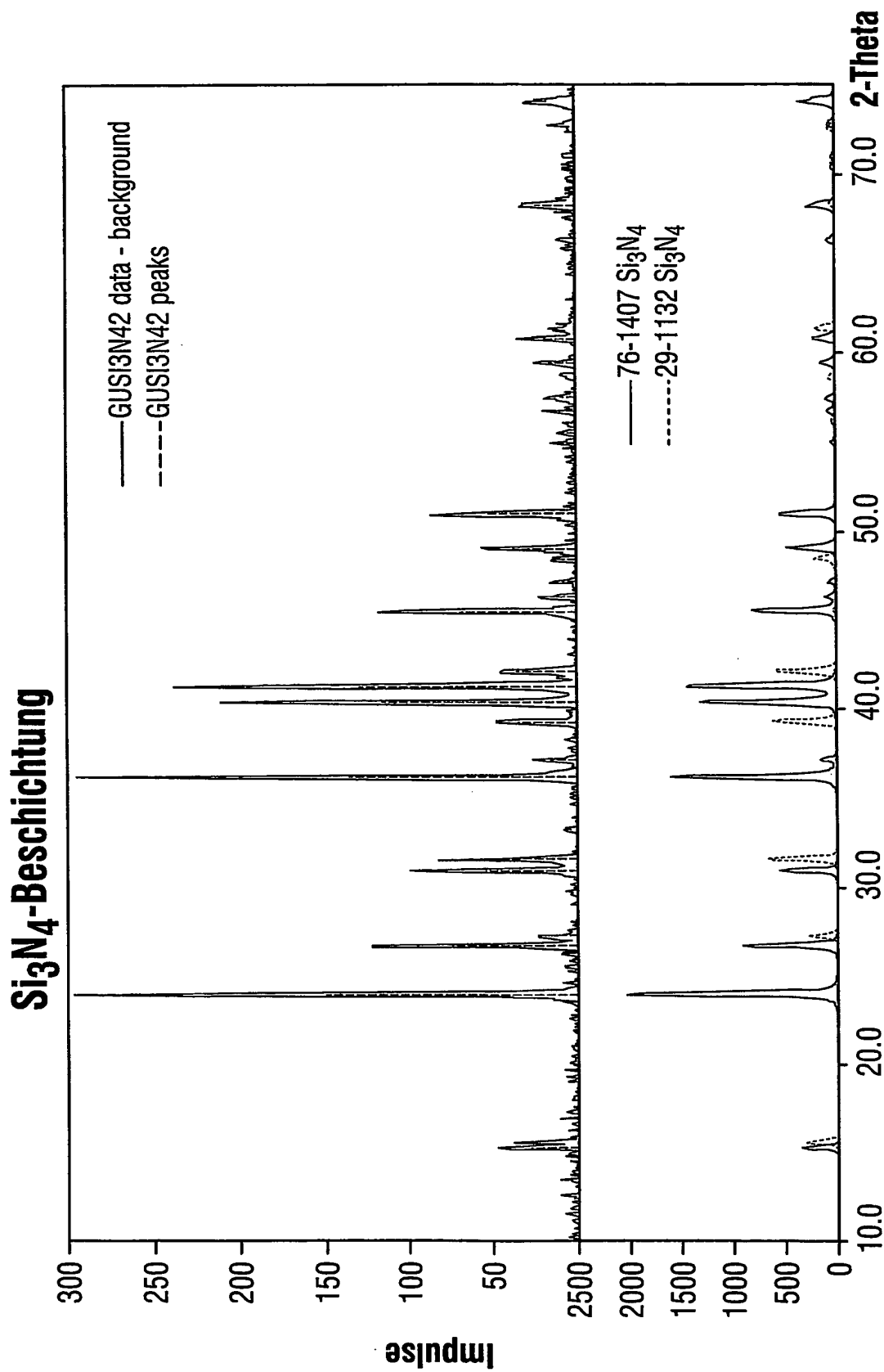


100 μm

Fig. 2:REM-Aufnahme der Oberfläche eines SiO₂ Formkörpers mit einerSi₃N₄-Sinterschicht nach Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.Die weißen Pfeile markieren gebildete Sinterhalse in der Si₃N₄ Schicht.

3 / 3

Fig. 3: RDA-Spektrum eines SiO_2 Formkörpers mit einer Si_3N_4 -Sinterschicht nach Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/009792

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03B20/00 C30B15/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03B C30B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2003/104920 A1 (ENGLER SVEN ET AL) 5 June 2003 (2003-06-05) cited in the application the whole document	1-13
Y	US 2003/001313 A1 (HEINRICH JURGEN G ET AL) 2 January 2003 (2003-01-02) das ganze Dokument, insbesondere Absatz 0026	1-13
A	WO 02/40182 A (G T EQUIPMENT TECHNOLOGIES INC) 23 May 2002 (2002-05-23) the whole document	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 November 2004

Date of mailing of the international search report

16/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Munro, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/009792

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 2003104920	A1	05-06-2003	DE	10158521 A1	26-06-2003
			CN	1422819 A	11-06-2003
			FR	2832705 A1	30-05-2003
			JP	2003221246 A	05-08-2003
US 2003001313	A1	02-01-2003	DE	10128664 A1	30-01-2003
			EP	1266878 A1	18-12-2002
			JP	2003048781 A	21-02-2003
WO 0240182	A	23-05-2002	AU	3067102 A	27-05-2002
			AU	5154301 A	27-05-2002
			AU	8856601 A	27-05-2002
			WO	0240182 A1	23-05-2002
			WO	0240732 A1	23-05-2002
			WO	0240183 A1	23-05-2002
			US	2002146510 A1	10-10-2002
			US	2002086119 A1	04-07-2002
			US	2002076501 A1	20-06-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009792

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C03B20/00 C30B15/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C03B C30B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2003/104920 A1 (ENGLER SVEN ET AL) 5. Juni 2003 (2003-06-05) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-13
Y	US 2003/001313 A1 (HEINRICH JURGEN G ET AL) 2. Januar 2003 (2003-01-02) das ganze Dokument, insbesondere Absatz 0026	1-13
A	WO 02/40182 A (G T EQUIPMENT TECHNOLOGIES INC) 23. Mai 2002 (2002-05-23) das ganze Dokument	1-13

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

9. November 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/11/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Munro, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009792

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2003104920	A1	05-06-2003	DE	10158521 A1	26-06-2003
			CN	1422819 A	11-06-2003
			FR	2832705 A1	30-05-2003
			JP	2003221246 A	05-08-2003
US 2003001313	A1	02-01-2003	DE	10128664 A1	30-01-2003
			EP	1266878 A1	18-12-2002
			JP	2003048781 A	21-02-2003
WO 0240182	A	23-05-2002	AU	3067102 A	27-05-2002
			AU	5154301 A	27-05-2002
			AU	8856601 A	27-05-2002
			WO	0240182 A1	23-05-2002
			WO	0240732 A1	23-05-2002
			WO	0240183 A1	23-05-2002
			US	2002146510 A1	10-10-2002
			US	2002086119 A1	04-07-2002
			US	2002076501 A1	20-06-2002